

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-053249

(43) Date of publication of application: 28.02.1995

(51)Int.CI.

CO4B 24/26 CO4B 24/32 // CO4B103:40 CO4B103:50

(21)Application number : 06-122808

(71)Applicant: NIPPON SHOKUBAI CO LTD

N M B:KK

(22)Date of filing:

03.06.1994

(72)Inventor: TANAKA YOSHIO

OTA AKIRA

TAWARA HIDEYUKI HIRATA TAKESHI

(30)Priority

Priority number: 05140986

Priority date: 11.06.1993

Priority country: JP

(54) CEMENT DISPERSANT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a high-strength concrete with a high water reduction rate by using a cement dispersant consisting of an aq. composition contg. a water-soluble polymer and an oxyalkylene antifoaming agent.

CONSTITUTION: The oxyalkylene antifoaming agent is added dispersing at ≤20µm by 0.01-10wt.% to a imxture contg. 5-98wt.% (alkoxy)polyalkylene glycol mono(meth)acrylate, 2-95wt.% (meth)acrylic monomer and 0-50wt.% of other copolymerizable monmers (where the total of monomers is controlled to 100wt.%) to polymerize the monomers, and a water-soluble polymer A having 500-500,000 weight average mol.wt. and stable for ≥24hr on standing. Meanwhile, the component A is neutralized with an alkaline substance to obtain a copolymer B, and the component A is cross-linked with a cross-linking agent to obtain a cross-linked copolymer C. The component A, B or C is added by 0.01-1.0wt, to cement as a cement dispersant and used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.09.1995

[Date of sending the examiner's decision of

18.04.2000

rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3180864

[Date of registration]

20.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision

2000-07463

of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of requesting appeal against examiner's 18.05.2000 decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-53249

(43)公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int. C1. 6 C04B 24/26 24/32	識別記 号 E F A	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
// C04B103:40				
103:50			審査請求	、 未請求 請求項の数9 OL (全22頁)
(21)出願番号	特願平6-122808		(71)出願人	000004628 株式会社日本触媒
(22) 出願日	平成 6 年(1994) 6 月	13日	(71)	大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(a.s.) for the life 3. THE of H	44 ET 57 - 1 10000		(71)出願人	
(31)優先権主張番号		•		株式会社エヌエムビー
(32)優先日 (33)優先権主張国	平5(1993)6月11日 日本(JP)		(72)発明者	東京都港区六本木3丁目16番26号 田中 義夫
(33) 废尤惟土饭国			(12)元列省	東京都狛江市和泉本町4-4-3-904
			(72)発明者	
			(12,)3	神奈川県茅ヶ崎市円蔵1-5-42
			(74)代理人	弁理士 八田 幹雄
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セメント分散剤およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 貯蔵安定性に優れ適切な空気量を連行できるため、高減水率で高強度のコンクリートを安定して調製できるセメント分散剤を提供する。

【構成】 不飽和カルボン酸系単量体を必須成分とする 単量体混合物を単量体混合物に対し0.01~10重量 %のオキシアルキレン系消泡剤の共存下に重合して得ら れた共重合体またはその中和物からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性重合体 (I) およびオキシアルキレン系消泡剤 (II) を含む水性組成物からなるセメント分散剤であって、該消泡剤が水性媒体中に溶解もしくは粒子径20μm以下の粒子で分散しており、かつ該水性組成物が静置状態で24時間以上安定であることを特徴とするセメント分散剤。

【請求項2】 該水溶性重合体(I)が以下の(A)~(C)で示される共重合体の少なくとも1つ以上を主成分とするものである請求項1に記載のセメント分散剤。

$$R^1 - CH = C - R^2$$

 $COO - (R^3 O)_m - R^4$

(ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素またはメチル基を表し、 R^3 は炭素数 $2\sim 4$ のアルキレン基を表し、 R^4 は水素または炭素数 $1\sim 2$ 2 のアルキル基を表し、mは $1\sim 1$ 0 0 の整数を表す。)で表され R^1 $-CH=C-R^2$

COO-M1

(ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素またはメチル基を表し、 M^1 は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表す。) で表される (メタ) アクリル酸系単量体 (b) $2\sim95$ 重量%およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体 (c) $0\sim50$ 重量% (ただし、 (a)、 (b) および

$$R^1 - CH = C - R^2$$

 $(CH_2)_n - O - (R^3 O)_m - R^4$

(ただし、式中、 R^1 および R^1 はそれぞれ独立に水素またはメチル基を表し、 R^3 は炭素数 $2\sim 4$ のアルキレン基を表し、 R^4 は水素または炭素数 $1\sim 2$ 2 のアルキル基を表し、nは 0もしくは 1 の整数を表し、mは $1\sim X-C=C-Z$

Y COOM¹

(ただし、式中、XおよびYはそれぞれ独立に水素、メチル基または-COOM を表し、Zは-CH, COO M'、水素またはメチル基を表わすが、この際、X、Y およびZの少なくとも二つは水素またはメチル基であり、M' およびM'は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基、炭素数1~20のアルキル基もしくは炭素数2~4のアルキレングリコールまたはこれらのグリコールの付加モル数2~100のポリアル 50

不飽和カルボン酸系単量体を必須成分とする単量体混合物 (III) を重合して得られる共重合体 (A)、該共重合体 (A)をさらにアルカリ性物質で中和して得られる共重合体 (B) および該共重合体 (A)をさらに架橋剤を用いて後架橋して得られる架橋共重合体 (C)。

【請求項3】 該単量体混合物 (III) が、下記一般 式(1)

【化1】

(1)

る (アルコキシ) ポリアルキレングリコールモノ (メ タ) アクリル酸エステル系単量体 (a) 5~98重量 %、下記一般式 (2)

【化2】

(2)

(c) の合計は100重量%である。)からなるものである請求項2に記載のセメント分散剤。

【請求項4】 該単量体混合物 (III) が下記一般式 (3)

【化3】

(3)

100の整数を表す。)で表される(アルコキシ)ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系単量体(d)5~98重量%、下記一般式(4) 【化4】

(4)

キレングリコールを表すが、M'もしくはM'の少なくとも一方は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基である。また、一般式(4)が不飽和ジカルボン酸の場合はその無水物も含む)で表される不飽和カルボン酸系単量体(e)2~95重量%およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体(f)0~50重量%(ただし、(d)、(e)および(f)の合計は100重量%である)からなるものである請求項2

に記載のセメント分散剤。

【請求項5】 該単量体混合物(III)が炭素数2~ 12のα-オレフィン系単量体(g)5~98重量%、 エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物系単量体(h) 2 ~95重量%およびこれらの単量体と共重合可能なその 他の単量体 (i) 0~50重量% (ただし、(g)、

(h) および (i) の合計は100重量%である) から なるものである請求項2に記載のセメント分散剤。

$$R^{1} - CH = C - R^{2}$$

【化6】

%、下記一般式(2)

 $COO - (R^3 O)_m - R^4$

(ただし、式中、R¹ およびR² はそれぞれ独立に水素 またはメチル基を表し、R3 は炭素数2~4のアルキレ ン基を表し、R⁴ は水素または炭素数1~22のアルキ ル基を表し、mは1~100の整数を表す。)で表され

$$R^{1} - CH = C - R^{2}$$

$$COO - M^{1}$$

(ただし、式中、R¹ およびR¹ はそれぞれ独立に水素 またはメチル基を表し、M1 は水素、一価金属、二価金 属、アンモニウム基または有機アミン基を表す。) で表 される(メタ)アクリル酸系単量体(b)2~95重量 %およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体 (c) 0~50重量%(ただし、(a)、(b) および

$$\mathbf{R}^{1} - \mathbf{C} \mathbf{H} = \mathbf{C} - \mathbf{R}^{2}$$

(c) の合計は100重量%である。) からなるもので ある請求項6に記載のセメント分散剤の製造方法。

(2)

る (アルコキシ) ポリアルキレングリコールモノ (メ

タ) アクリル酸エステル系単量体 (a) 5~98重量

【請求項8】 該単量体混合物(III)が下記一般式 (3)

(3)

【化7】

 $(CH_2)_n - O - (R^3O)_m - R^4$

(ただし、式中、R¹ およびR¹ はそれぞれ独立に水素 またはメチル基を表し、R³は炭素数2~4のアルキレ ン基を表し、R⁴ は水素または炭素数1~22のアルキ ル基を表し、nは0もしくは1の整数を表し、mは1~

$$X - C = C - Z$$

$$| \qquad | \qquad |$$

$$Y \quad C \cap OM^{1}$$

(ただし、式中、XおよびYはそれぞれ独立に水素、メ チル基または-COOM'を表し、Zは-CH'COO M'、水素またはメチル基を表わすが、この際、X、Y および2の少なくとも二つは水素またはメチル基であ り、M¹ およびM²は水素、一価金属、二価金属、アン モニウム基、有機アミン基、炭素数1~20のアルキル 基もしくは炭素数2~4のアルキレングリコールまたは これらのグリコールの付加モル数2~100のポリアル キレングリコールを表すが、M' およびM' の少なくと も一方は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、

100の整数を表す。)で表される(アルコキシ)ポリ アルキレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル系単 量体(d)5~98重量%、下記一般式(4) 【化8】

(4)

有機アミン基である。また、一般式(4)が不飽和ジカ ルボン酸の場合はその無水物も含む)で表される不飽和 カルボン酸系単量体(e)2~95重量%およびこれら の単量体と共重合可能なその他の単量体 (f) 0~50 重量% (ただし、(d)、(e) および (f) の合計は 100重量%である)からなるものである請求項6に記 載のセメント分散剤の製造方法。

【請求項9】 該単量体混合物(III)が炭素数2~ 12のα-オレフィン系単量体(g) 5~98重量%、 50 エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物系単量体 (h) 2

【請求項6】 オキシアルキレン系消泡剤存在下に、不 飽和カルボン酸系単量体を必須成分とする単量体混合物 (III) を重合することを特徴とするセメント分散剤 の製造方法。

【請求項7】 該単量体混合物(III)が下記一般式 (1)

【化5】

(1)

 ~ 95 重量%およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体 (i) $0 \sim 50$ 重量% (ただし、(g)、

(h)、および(i)の合計は100重量%である)からなるものである請求項6に記載のセメント分散剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、セメント分散剤およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、セメントペースト、モルタル、コンクリートといったいわゆるセメン 10ト配合物において、セメント粒子の分散性を向上させてセメント配合物の流動性を高め、しかも得られた流動性の経時的な低下を防止し、かつ適切な空気量を連行させてセメント配合物に良好な作業性と硬化物強度を与えるセメント分散剤およびその製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】1981年にコンクリート構造物の早期 劣化が社会問題化して以来、コンクリート中の単位水量 を減らしてその施行性と耐久性を向上させることが強く 求められてきたなかで、セメント配合物の品質、性能に 多大なる影響を与えるセメント分散剤に対する技術革新 が盛んに行われている。

【0003】従来の施行性改善の手法としては、AE減水剤を添加した流動性(以下「スランプ」という。)の低い生コンクリートをプラントで製造し、生コン車にて打設現場まで運搬した後、これに流動化剤を添加して流動化させ、スランプを所定の値まで高める流動化工法がとられていた。しかしながら、この工法は、生コン車で流動化剤をコンクリートに添加して撹拌混合するため、この際に発生する騒音および排気ガスの問題や得られた30流動化コンクリートの品質の責任の所在、流動化コンクリートの流動性の極端な経時的低下(以下「スランプロス」という。)等の諸問題があった。

【0004】そこで、高い減水性を有しかつスランプロスが極めて小さい、生コンプラントで添加できるいわゆる高性能AE減水剤の開発が各混和剤メーカーで精力的に行なわれ、現在、ナフタレン系、アミノスルホン酸系およびポリカルボン酸系等が市販されている。この中で、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤は、高い減水性を有しかつスランプロスも防止できるという優れた特徴 40を有する反面、コンクリート中に連行する空気量が多くなり易いという欠点を有するために安定した所定のコンクリート強度が得られない場合があった。そのため、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤に種々の消泡剤を配合

$$R^1 - CH = C - R^2$$

する方法が提案されている。例えば、特開昭63-156049号公報では、消泡剤にプロピレンオキサイドと エチレンオキサイドとを主成分とする共重合化合物が提案されており、特開平4-119955号公報では、プロピレンオキサイドをその両端に含むエチレンオキサイドをその両端に含むエチレンオキサイドをのブロック共重合体が提案されている。しかし、消泡剤は本質的に水不溶性であるので、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤との混合物を用いる従来方法では、混合物の貯蔵安定性が悪く消泡剤が分離し易いため、この混合物をコンクリートに使用した場合に連行空気量の調整が困難となって安定した所定のスランプが得られず施行性やコンクリートの強度が低下するという問題があった。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、高い減水性を有しかつスランプロスを防止するというポリカルボン酸系高性能AE減水剤の特徴を損なうことなく、貯蔵安定性に優れセメント配合物に適切な空気量を連行できるため、セメント配合物に所定の強度を安定して付与し得るセメント分散剤およびその製造方法を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、水溶性重合体 (I) およびオキシアルキレン系消泡剤 (II) を含む水性組成物からなるセメント分散剤であって、該消泡剤が水性媒体中に溶解もしくは粒子径20μm以下の粒子で分散しており、かつ該水性組成物が静置状態で24時間以上安定であることを特徴とするセメント分散剤により達成される。

【0007】本発明はまた、該水溶性重合体(I)が以下の(A)~(C)で示される共重合体の少なくとも1つ以上を主成分とするものである前記セメント分散剤である

【0008】不飽和カルボン酸系単量体を必須成分とする単量体混合物(III)を重合して得られる共重合体(A)、該共重合体(A)をさらにアルカリ性物質で中和して得られる共重合体(B)および該共重合体(A)をさらに架橋剤を用いて後架橋して得られる架橋共重合体(C)。

【0009】本発明はさらに、該単量体混合物 (II I) が、下記一般式 (1)

[0010]

【化9】

(1)

 $COO - (R^3 O)_m - R^4$

【0011】(ただし、式中、 R^1 および R^1 はそれぞ 50 れ独立に水素またはメチル基を表し、 R^3 は炭素数 $2\sim$

~98重量%、下記一般式(2)

[0012]

が下記一般式(3)

[0015]

【化11】

【化10】

4のアルキレン基を表し、R'は水素または炭素数1~ 22のアルキル基を表し、mは1~100の整数を表 す。) で表される (アルコキシ) ポリアルキレングリコ ールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(a)5

$$R^{1} - CH = C - R^{2}$$

$$COO - M^{1}$$

【0013】 (ただし、式中、R¹ およびR² はそれぞ れ独立に水素またはメチル基を表し、M'は水素、一価 10 らなるものである前記セメント分散剤である。 金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を 表す。)で表される(メタ)アクリル酸系単量体(b) 2~95重量%およびこれらの単量体と共重合可能なそ の他の単量体 (c) 0~50重量% (ただし、(a)、

$$R^{1} - CH = C - R^{2}$$

$$(CH_{2})_{n} - O - (R^{3} O)_{m} - R^{4}$$
(3)

れ独立に水素またはメチル基を表し、R³ は炭素数2~ 4のアルキレン基を表し、R⁴ は水素または炭素数1~ 22のアルキル基を表し、nは0もしくは1の整数を表 し、mは1~100の整数を表す。) で表される(アル

$$X - C = C - Z$$

$$| \qquad | \qquad |$$

$$Y \quad C \cap OM^{1}$$

【0018】 (ただし、式中、XおよびYはそれぞれ独 立に水素、メチル基または-COOM²を表し、Zは-30 CH. COOM'、水素またはメチル基を表わすが、こ の際、X、YおよびZの少なくとも二つは水素またはメ チル基であり、、M'およびM'は水素、一価金属、二 価金属、アンモニウム基、有機アミン基、炭素数1~2 0のアルキル基もしくは炭素数2~4のアルキレングリ コールまたはこれらのグリコールの付加モル数2~10 Oのポリアルキレングリコールを表すが、M' もしくは M¹ の少なくとも一方は水素、一価金属、二価金属、ア ンモニウム基、有機アミン基である。また、一般式

(4) が不飽和ジカルボン酸の場合はその無水物も含 む) で表される不飽和カルボン酸系単量体(e) 2~9 5 重量%およびこれらの単量体と共重合可能なその他の 単量体 (f) 0~50重量% (ただし、(d)、(e) および(f)の合計は100重量%である)からなるも のである前記セメント分散剤である。

$$R^1 - CH = C - R^2$$

【0016】 (ただし、式中、R¹ およびR¹ はそれぞ 20 コキシ) ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アリル エーテル系単量体(d)5~98重量%、下記一般式 (4)

(2)

(b) および(c) の合計は100重量%である。) か

【0014】本発明はまた、該単量体混合物 (111)

[0017] 【化12】

(4)

【0019】本発明はさらに、該単量体混合物(II I)が炭素数2~12のα-オレフィン系単量体(g) 5~98重量%、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物 系単量体(h) 2~95重量%およびこれらの単量体と 共重合可能なその他の単量体(i)0~50重量%(た だし、(g)、(h) および(i) の合計は100重量 %である)からなるものである前記セメント分散剤であ る。

【0020】上記諸目的は、オキシアルキレン系消泡剤 存在下に、不飽和カルボン酸系単量体を必須成分とする 単量体混合物 (III) を重合することを特徴とするセ 40 メント分散剤の製造方法によっても達成される。

【0021】本発明はまた、該単量体混合物(III) が下記一般式(1)

[0022] 【化13】

(1)

 $COO - (R^3 O)_m - R^4$

【0023】(ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素またはメチル基を表し、 R^3 は炭素数 $2\sim 4$ のアルキレン基を表し、 R^4 は水素または炭素数 $1\sim 22$ のアルキル基を表し、mは $1\sim 100$ の整数を表す。)で表される(アルコキシ)ポリアルキレングリコ

$$R^{1} - CH = C - R^{2}$$

$$|$$

$$COO - M^{2}$$

【0025】 (ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞ 10 れ独立に水素およびメチル基を表し、 M^1 は水素、一価 金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を 表す。) で表される (メタ) アクリル酸系単量体 (b) $2\sim95$ 重量%およびこれらの単量体と共重合可能なそ の他の単量体 (c) $0\sim50$ 重量% (ただし、(a)、

$$R^1 - CH = C - R^2$$

(3)

$(CH_2)_n - O - (R^3 O)_m - R^4$

【0028】 (ただし、式中、R¹ およびR² はそれぞれ独立に水素またはメチル基を表し、R³ は炭素数2~4のアルキレン基を表し、R⁴ は水素または炭素数1~22のアルキル基を表し、nは0もしくは1の整数を表し、mは1~100の整数を表す。) で表される (アルX-C=C-Z

Y COOM1

立に水素、メチル基または一COOM を表し、Zは一CH。COOM 、水素またはメチル基を表わすが、この際、X、YおよびZの少なくとも二つは水素またはメチル基であり、M およびM は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基、炭素数1~20のアルキル基もしくは炭素数2~4のアルキレングリコールまたはこれらのグリコールの付加モル数2~100のポリアルキレングリコールを表すが、M もしくはM の少なくとも一方は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基である。また、一般式(4)

(f) $0 \sim 50$ 重量% (ただし、(d)、(e) および (f) の合計は 100 重量%である) からなるものである前記セメント分散剤の製造方法である。

が不飽和ジカルボン酸の場合はその無水物も含む)で表

される不飽和カルボン酸系単量体 (e) 2~95重量%

およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体

【0031】本発明はまた、該単量体混合物(III) が炭素数2~12のαーオレフィン系単量体(g)5~ 98重量%、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物系単 量体(h)2~95重量%およびこれらの単量体と共重50

ールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体 (a) 5 ~ 98重量%、下記一般式 (2)

[0024] 【化14】

(2)

(b) および (c) の合計は100重量%である) からなるものである前記セメント分散剤の製造方法である。 【0026】本発明はさらに、該単量体混合物(III)が下記一般式(3) 【0027】

[化15]

コキシ) ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アリル エーテル系単量体 (d) 5~98重量%、下記一般式 (4)

[0029]

【化16】

(4)

【0030】 (ただし、式中、XおよびYはそれぞれ独 30 合可能なその他の単量体 (i) 0~50重量% (ただ 立に水素、メチル基または-COOM'を表し、Zは- し、(g)、(h)および (i)の合計は100重量% である)からなるものである前記セメント分散剤の製造の際 X Vおよびスの少なくとも二つは水素またはメ 方法である。

[0032]

【作用】ポリカルボン酸系分散剤とは、必須成分として 不飽和カルボン酸系単量体を含む単量体混合物(II I) を重合して得られる共重合体(A) および/または 該共重合体(A)をさらにアルカリ性物質で中和して得 られる共重合体(B)および/または該共重合体(A) をさらに架橋剤を用いて後架橋して得られる架橋共重合 体 (C) を主成分とするセメント分散剤の総称である。 ここで不飽和カルボン酸系単量体とは、アクリル酸、メ タクリル酸などの不飽和モノカルボン酸ならびにその一 価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン 塩:マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸 等の不飽和ジカルボン酸ならびにその一価金属塩、二価 金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩、無水物あるい はこれらの酸と炭素数1~20個の脂肪族アルコールま たは炭素数2~4個のグリコールもしくはこれらのグリ コールの付加モル数2~100のポリアルキレングリコ

ールとのモノエステル類等を挙げることができ、これら の1種または2種以上を用いることができる。

【0033】また、該単量体混合物(III)として は、前記一般式(1)で示される(アルコキシ)ポリア ルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系 単量体(a) 5~98重量%、好ましくは50~97重 量%、前記一般式(2)で示される(メタ)アクリル酸 系単量体(b) 2~95重量%、好ましくは3~50重 量%およびこれらの単量体と共重合可能な単量体 (c) 0~50重量%、好ましくは0~30重量%(ただし、 (a)、(b) および(c) の合計は100重量%)よ りなる混合物;下記一般式(3)で示される(アルコキ シ) ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アリルエー テル系単量体 (d) 5~98重量%、好ましくは50~ 97重量%、前記一般式(4)で示される不飽和カルボ ン酸系単量体 (e) 2~95重量%、好ましくは3~5 0 重量%およびこれらの単量体と共重合可能なその他の 単量体(f)0~50重量%、好ましくは0~30重量 % (ただし、(d)、(e) および(f) の合計は10 0重量%)よりなる混合物および;炭素数1~12のα ーオレフィン系単量体 (g) 5~98重量%、好ましく は10~70重量%、エチレン性不飽和ジカルボン酸無 水物系単量体(h) 2~95重量%、好ましくは30~ 90重量%およびこれらの単量体と共重合可能な単量体 (i) 0~50重量%、好ましくは0~30重量%(た だし、(g)、(h) および(i) の合計は100重量 %) よりなる混合物の組み合わせで用いることがより好 ましい。

【0034】本発明で用いられる単量体(a)は、前記 一般式で示されるものである。単量体 (a) の例として 30 は、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキ シプロピル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコ ールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコ ールモノ (メタ) アクリレート、ポリブチレングリコー ルモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、 ポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールポリ ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリエ チレングリコールポリプロピレングリコールポリブチレ 40 ングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシポリ エチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキ シポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレー ト、メトキシポリブチレングリコールモノ (メタ) アク リレート、メトキシポリエチレングリコールポリプロピ レングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシポ リエチレングリコールポリブチレングリコールモノ(メ タ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール ポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メ トキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコー 50 ールモノ (メタ) アリルエーテル、メトキシポリエチレ

ルポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、 エトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレ ート、エトキシポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エトキシポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エトキシポリエチレングリコー ルポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレー ト、エトキシポリエチレングリコールポリブチレングリ コールモノ (メタ) アクリレート、エトキシポリプロピ レングリコールポリプチレングリコールモノ (メタ) ア クリレート、エトキシポリエチレングリコールポリプロ ピレングリコールポリプチレングリコールモノ (メタ) アクリレートなどを挙げることができ、これらの1種ま たは2種以上を用いることができる。

【0035】単量体(b)は、前記一般式で示されるも のである。単量体(b)の例としては、アクリル酸、メ タクリル酸ならびにそれらの一価金属塩、二価金属塩、 アンモニウム塩および有機アミン塩を挙げることができ

【0036】単量体(c)は、単量体(a)および単量 体(b)と共重合可能な単量体である。単量体(c)の 例としては、炭素数1~20個の脂肪族アルコールと (メタ) アクリル酸とのエステル;マレイン酸、フマル 酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸あるいはこ れらの酸と炭素数1~20個の脂肪族アルコールまたは 炭素数2~4個のグリコールもしくはこれらのグリコー ルの付加モル数2~100のポリアルキレングリコール とのモノエステルあるいはジエステル類; (メタ) アク リルアミド、(メタ) アクリルアルキルアミドなどの不 飽和アミド類:酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの ビニルエステル類;スチレンなどの芳香族ビニル類;ビ ニルスルホン酸、 (メタ) アリルスルホン酸、スルホエ チル (メタ) アクリレート、2-メチルプロパンスルホ ン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸など の不飽和スルホン酸類およびそれらの一価金属塩、二価 金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩類などが挙げら れ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。 【0037】単量体(d)の例としては、ポリエチレン グリコールモノ (メタ) アリルエーテル、ポリプロピレ ングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、ポリブチレ ングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、ポリエチレ ングリコールポリプロピレングリコールモノ (メタ) ア リルエーテル、ポリエチレングリコールポリブチレング リコールモノ (メタ) アリルエーテル、ポリプロピレン グリコールポリブチレングリコールモノ (メタ) アリル エーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリ コールポリブチレングリコールモノ (メタ) アリルエー テル、メトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) ア リルエーテル、メトキシポリプロピレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、メトキシポリブチレングリコ

ングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)ア リルエーテル、メトキシポリエチレングリコールポリブ チレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、メトキ シポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモ ノ (メタ) アリルエーテル、メトキシポリエチレングリ コールポリプロピレングリコールポリブチレングリコー ルモノ(メタ)アリルエーテル、エトキシポリエチレン グリコールモノ (メタ) アリルエーテル、エトキシポリ プロピレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、エ トキシポリプチレングリコールモノ (メタ) アリルエー 10 テル、エトキシポリエチレングリコールポリプロピレン グリコールモノ (メタ) アリルエーテル、エトキシポリ エチレングリコールポリブチレングリコールモノ(メ タ) アリルエーテル、エトキシポリプロピレングリコー ルポリブチレングリコールモノ (メタ) アリルエーテ ル、エトキシポリエチレングリコールポリプロピレング リコールポリプチレングリコールモノ (メタ) アリルエ ーテル等のアルコシキポリアルキレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ クロチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノクロ 20 チルエーテル、ポリブチレングリコールモノクロチルエ ーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコ ールモノクロチルエーテル、ポリエチレングリコールポ リブチレングリコールモノクロチルエーテル、ポリプロ ピレングリコールポリブチレングリコールモノクロチル エーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリ コールポリブチレングリコールモノクロチルエーテル、 メトキシポリエチレングリコールモノクロチルエーテ ル、メトキシポリプロピレングリコールモノクロチルエ ーテル、メトキシポリプチレングリコールモノクロチル 30 エーテル、メトキシポリエチレングリコールポリプロピ レングリコールモノクロチルエーテル、メトキシポリエ チレングリコールポリブチレングリコールモノクロチル エーテル、メトキシポリプロピレングリコールポリブチ レングリコールモノクロチルエーテル、メトキシポリエ チレングリコールポリプロピレングリコールポリブチレ ングリコールモノクロチルエーテル、エトキシポリエチ レングリコールモノクロチルエーテル、エトキシポリプ ロピレングリコールモノクロチルエーテル、エトキシポ リプチレングリコールモノクロチルエーテル、エトキシ ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ クロチルエーテル、エトキシポリエチレングリコールポ リブチレングリコールモノクロチルエーテル、エトキシ ポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ クロチルエーテル、エトキシポリエチレングリコールポ リプロピレングリコールポリブチレングリコールモノク ロチルエーテル等のアルコシキポリアルキレングリコー ルモノクロチルエーテルを挙げることができ、これらの 1種または2種以上を用いることができる。

13

【0038】単量体(e)の例としては、アクリル酸、

メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸ならびにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩;マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸ならびにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩、無水物、あるいはこれらの酸と炭素数1~20個の脂肪族アルコールまたは炭素数2~4個のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2~100のポリアルキレングリコールとのモノエステル類を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

14

【0039】単量体(f)の例としては、炭素数1~2 0個の脂肪族アルコールと(メタ)アクリル酸とのエス テル;マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸などの不飽 和ジカルボン酸と炭素数1~20個の脂肪族アルコール または炭素数2~4のグリコールもしくはこれらのグリ コールの付加モル数2~100のポリアルキレングリコ ールとのジエステル;(メタ) アクリルアミド、(メ タ) アクリルアルキルアミドなどの不飽和アミド類;酢 酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル 類;スチレンなどの芳香族ビニル類;ビニルスルホン 酸、 (メタ) アリルスルホン酸、スルホエチル (メタ) アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ) アクリルアミド、スチレンスルホン酸などの不飽和スル ホン酸類およびそれらの一価金属塩、二価金属塩、アン モニウム塩、有機アミン塩類などを挙げることができ、 これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0040】単量体(g)とは直鎖状または分岐状の炭素数2~12の不飽和炭化水素を意味し、その単量体(g)の例としては、エチレン、プロピレン、1ーブテン、2ープテン、イソブチレン、nーペンテン、イソプレン、2ーメチルー1ープテン、nーへキセン、2ーメチルー1ーペンテン、3ーメチルー1ーペンテン、4ーメチルー1ーペンテン、2ーエチルー1ープテン、ジイソブチレン、1,3ープタジエン、1,3ーペンタジエン、1,3ーペンテン、1,3ーペンテン、2ーメチルー4ージメチルー1ーペンテン、2ーメチルー4ージメチルー1ーペンテン、2ーメチルー4ージメチルー1ーペンテン等を挙げることができる。ここで、イソブチレンとはイソブチレンを含むスペートBBをも意味する。好ましくは炭素数2~8のαーオレフィン、なかでも炭素数4~5のαーオレフィンが賞用される。これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0041】単量体(h)の例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコ酸、無水メサコン酸等を挙げることができる。なかでも反応性、品質、経済性などの面から無水マレイン酸がもっとも賞用される。これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0042】単量体(i)の例としては、(メタ)アク 50 リル酸およびそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモ

ニウム塩、有機アミン塩類;炭素数1~20個の脂肪族 アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル;マレイ ン酸、フマル酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン 酸あるいはこれらの酸と炭素数1~20の脂肪族アルコ ールまたは炭素数2~4のグリコールもしくはこれらの グリコールの付加モル数2~100のポリアルキレング リコールとのモノエステルあるいはジエステル; (メ タ) アクリルアミド、(メタ) アクリルアルキルアミド などの不飽和アミド類;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニ ルなどのビニルエステル類;スチレンなどの芳香族ビニ 10 ル類:ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、 スルホエチル (メタ) アクリレート、2-メチルプロパ ンスルホン酸 (メタ) アクリルアミド、スチレンスルホ ン酸などの不飽和スルホン酸類およびそれらの一価金属 塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩類など を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用 いることができる。

【0043】オキシアルキレン系消泡剤(II)の例と しては、(ポリ) オキシエチレン(ポリ) オキシプロピ レン付加物などのポリオキシアルキレン類;ジエチレン 20 グリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレ イルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、 ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2ーエチルへ キシルエーテル、炭素数12~14の高級アルコールへ のオキシエチレンオキシプロピレン付加物などの(ポ リ) オキシアルキルエーテル類;ポリオキシプロピレン フェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニル エーテルなどの (ポリ) オキシアルキレン (アルキル) アリールエーテル類; 2, 4, 7, 9-テトラメチルー 5ーデシンー4, 7ージオール、2, 5ージメチルー3 30 ーヘキシンー2、5ージオール、3ーメチルー1ープチ ン-3-オールなどのアセチレンアルコールにアルキレ ンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類;ジ エチレングリコールオレイン酸エステル、エチレングリ コールジステアリン酸エステルなどの(ポリ)オキシア ルキレン脂肪酸エステル類;ポリオキシエチレンソルビ タンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソル ビタントリオレイン酸エステルなどの(ポリ) オキシア ルキレンソルビタン脂肪酸エステル類;ポリオキシプロ ピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチ 40 レンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウムなどの (ポリ) オキシアルキレンアルキル (アリール) エーテ ル硫酸エステル塩類; (ポリ) オキシエチレンステアリ ルリン酸エステルなどの (ポリ) オキシアルキレンアル キルリン酸エステル類:ポリオキシエチレンラウリルア ミンなどの(ポリ)オキシアルキレンアルキルアミン類 等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いるこ とができる。

【0044】本発明における消泡剤の粒子径調整方法 は、消泡剤の粒子径が20μm以下に調整可能であれば 50 特に制限はない。例えば消泡剤存在下にセメント分散剤を重合する方法や重合生成物に消泡剤を添加する方法があるが、前者の方法が得られるセメント分散剤の汎用性、作業性、性能の面で有用である。この場合、得られるセメント分散剤(水性組成物)が静置状態で24時間以上安定であることが必要である。安定性が24時間未満の場合は、消泡剤がコンクリート組成物中へ偏って混入しやすくなるために、局所的に空気が脱けたり、気泡が粗大化したりすることになる。このような気泡分布の不安定さは、コンクリートの流動性や強度に悪影響を及ぼし、安定した流動性や強度が得られなくなる。

【0045】また、上記手法はいかなる種類のセメント 分散剤に対しても有効であるが、コンクリート中に連行 する空気量が多くなり易いという欠点を有するポリカル ボン酸系のセメント分散剤に対しては特に有効である。

【0046】共重合体(A)は、不飽和カルボン酸系単 量体を必須成分として含む単量体混合物(III)を前 記消泡剤(II)の存在下に重合して得られるものであ る。単量体混合物(III)中の不飽和カルボン酸系単 量体の配合割合は2~95重量%の範囲とすることが好 ましく、単量体混合物(III)が前述の(a)、

(b) および(c) からなる場合は3~50重量%の範囲、単量体混合物(III)が前述の(d)、(e) および(f) からなる場合は3~50重量%の範囲、単量体混合物(III)が前述の(g)、(h) および

(i)からなる場合は30~90重量%とすることがさらに好ましい。この比率の範囲を外れると目的とする優れた性能のセメント分散剤は得られない。

【0047】共重合体(A)を製造するには、重合開始 剤を用いて前記単量体混合物(III)を前記消泡剤(II)の存在下に共重合させればよい。消泡剤(II)の使用量は、単量体混合物(III)に対してO.01~10重量%、好ましくはO.05~5重量%の範囲である。消泡剤(II)の使用量がO.01重量%未満では、セメント配合物への連行空気量の調整が困難となり安定した強度のセメント配合物が得られない。また、消泡剤(II)の使用量が10重量%を超える多量では、得られるセメント分散剤の性能が低下して、流動

【0048】共重合体(A)を合成するための重合は、 溶剤中での重合や溶剤を用いない塊状重合などの方法に より行なうことができる。

性の良いセメント配合物が得られなくなる。

【0049】溶剤中での重合は回分式でも連続式でも行なうことができ、その際使用される溶媒としては、水;メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール;ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、nーヘキサンなどの芳香族あるいは脂肪族炭化水素;酢酸エチルなどのエステル化合物;アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン化合物などが挙げられる。原料単量体および得られる共重合体

(A) の溶解性並びに該共重合体(A) の使用時の便か らは、水および炭素数1~4の低級アルコールよりなる 群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好まし い。その場合、炭素数1~4の低級アルコールの中でも メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルア ルコールが特に有効である。

17

【0050】水中で重合を行なう時は、重合開始剤とし てアンモニウムまたはアルカリ金属の過硫酸塩あるいは 過酸化水素:アゾビスー2-メチルプロピオンアミジン 塩酸塩等のアソアミジン化合物などの水溶性の重合開始 10 剤が使用される。この際亜硫酸水素ナトリウムなどの促 進剤を併用することもできる。また、低級アルコール、 芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル化合物ある いはケトン化合物を溶媒とする重合には、ベンソイルパ ーオキシドやラウロイルパーオキシドなどのパーオキシ ド:クメンハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオ キシド;アゾビスイソブチロニトリルなどの芳香族アゾ 化合物などが重合開始剤として用いられる。この際アミ ン化合物などの促進剤を併用することもできる。 さら に、水ー低級アルコール混合溶剤を用いる場合には、上 20 記の種々の重合開始剤あるいは重合開始剤と促進剤との 組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。

 $-(R^5 - C - O - R^6)$

重合温度は、用いる溶媒や重合開始剤により適宜定めら れるが、通常0~120℃の範囲内で行なわれる。

【0051】塊状重合は、重合開始剤としてベンゾイル パーオキシドやラウロイルパーオキシドなどのパーオキ シド;クメンハイドロパーオキシドなどのハイドロパー オキシド ; アゾビスイソブチロニトリルなどの脂肪族ア ゾ化合物などを用い、50~200℃の温度範囲内で行 なわれる。

【0052】このようにして得られた共重合体(A) は、そのままでもセメント分散剤の主成分として用いら れるが、必要に応じて、さらにアルカリ性物質で中和し て得られる共重合体(B)および/または架橋剤を用い て後架橋して得られる架橋共重合体(C)をセメント分 散剤の主成分として用いても良い。このようなアルカリ 性物質としては、一価金属および二価金属の水酸化物、 塩化物および炭酸塩などの無機塩;アンモニア;有機ア ミンなどが好ましいものとして挙げられる。また架橋剤 としては、共重合体(A)の持つ官能基(カルボキシル 基、水酸基、アミノ基、スルホン酸基など)と反応しう る化合物であれば特に制限はないが、下記一般式(5) [0053]

【化17】

(5)

ものである。ただし、R°が-CH2 CH-の場合は、R°はなくてもよい。ま た、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立に炭素数 $1\sim$ 5のアルキル基を表わす。)

【0054】で表わされる2価の基のうちの少なくとも 1個を構成単位として有するか、および/または形成し うる架橋剤が好ましい。

【0055】これらの架橋剤の例としては、エチレング リコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコー ルジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジル エーテル、ジグリセロールジグリシジルエーテル、ポリ グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポ リグリシジルエーテル、ペンタエリストールポリグリシ ジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエー テル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテ ル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1, 6 -ヘキサ ンジオールジグリシジルエーテル、アジビン酸ジグリシ ジルエステル、o-フタル酸ジグリシジルエステル等の 50 ることがさらに好ましい。重量平均分子量が500未満

多価グリシジル化合物などを挙げることができる。

【0056】また、本発明のセメント分散剤として用い られる共重合体 (A) および共重合体 (B) もしくは架 橋共重合(C)の原材料として用いられる共重合体

(A) の重量平均分子量(以下、平均分子量ともいう) としては、500~500,000の範囲とすることが 好ましく、単量体混合物(III)が前述の(a)、

(b) および (c) の単量体からなる場合は、5,00 0~500、000の範囲が、単量体混合物(III) が前述の(d)、(e)および(f)の単量体からなる 場合は500~100,000の範囲が、単量体混合物 (I I I) が前述の (g) 、 (h) および (i) の単量 体からなる場合は、500~100,000の範囲であ

では、セメント分散剤の減水性能およびスランプロス防 止性能が低下するために好ましくない。一方、500, 000を超える重量平均分子量では、セメント分散剤の 減水性能が低下するために好ましくない。

【0057】共重合体(A)および/または共重合体

(B) および/または架橋共重合体(C)は、水溶液あ るいは水系エマルションの形態でセメント分散剤として 使用することができ、用いる消泡剤(II)の種類およ び/または使用量を適宜調整することによってコンクリ ートなどのセメント配合物への空気連行性を任意に調節 10 することができる。また、共重合体(A)および/また は共重合体(B)および/または架橋共重合体(C)を 主成分として他の公知のセメント混和剤と組み合わせて 使用しても良い。このような公知のセメント混和剤とし ては、例えば従来のセメント分散剤、空気連行剤、セメ ント湿潤剤、膨張剤、防水剤、遅延剤、急結剤、水溶性 高分子物質、増粘剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増 進剤、硬化促進剤などを挙げることができる。

【0058】本発明のセメント分散剤は、ポルトランド セメント、アルミナセメント、各種混合セメントなどの 20 水硬セメント、あるいは石膏などのセメント以外の水硬 材料などに用いることができる。

【0059】本発明のセメント分散剤は、従来のセメン ト分散剤に比較して少量の添加でも優れた効果を発揮す る。例えば水硬セメントを用いるモルタルやコンクリー トなどに使用する場合には、セメント重量の0.01~ 1.0%, 好ましくは、0.02~0.5%となる比率 の量を練り混ぜの際に添加すれば良い。この添加により スランプの増大、単位水量の低減、強度の増大、耐久性 の向上などの各種の好ましい諸効果がもたらされる。添 30 加量が 0. 01%未満では性能的に不十分であり、逆に 1. 0%を越える多量を使用しても、その効果は実質上 頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。

[0060]

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的 に説明するが本発明はこれだけに限定されるものではな い。なお、例中特にことわりのない限り%は重量%を、 また部は重量部を表すものとする。

[0061]

セメント分散剤(1)を製造するための実施例1 温度計、撹拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷 却器を備えたガラス製反応容器に水1695部を仕込 み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 95℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリ コールモノメタクリル酸エステル(エチレンオキシドの 平均付加モル数10個) 750部、メタクリル酸250 部、オキシアルキレン系消泡剤であるプルロニックL-64 (旭電化株式会社製のポリオキシエチレンーポリオ キシプロピレン付加物) 7部および水1500部からな る単量体水溶液と5%過硫酸アンモニウム水溶液672 50 以下、実施例22と同様の操作を行なって製造した本発

部とのそれぞれを4時間で滴下し、滴下終了後さらに5 %過硫酸アンモニウム水溶液168部を1時間で滴下し た。その後1時間引き続いて95℃に温度を維持し、重 合反応を完結させ、平均分子量35,000の共重合体 水溶液からなる本発明のセメント分散剤(1)を得た。 【0062】セメント分散剤(2)~(5)を製造する

ための実施例2~5

以下、実施例1と同様の操作を行なって製造した本発明 の共重合体(A)からなるセメント分散剤(2)~ (5)の内容を表1および表2にまとめて示す。

[0063]

セメント分散剤(6)を製造するための実施例6 温度計、撹拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷 **却器を備えたガラス製反応容器に、水349、6部、ポ** リエチレングリコールモノアリルエーテル (エチレンオ キシドの平均付加モル数5個) 1648部、ポリオキシ アルキレン系消泡剤であるC;,~,,アルコールへのオキ シエチレンオキシプロピレン付加物23.2部とを仕込 み、攪拌下に反応器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で9 5℃まで加熱した。次ぎに、マレイン酸687部、水1 030部および過硫酸アンモニウム57. 2部からなる 単量体/重合開始剤混合水溶液を2時間で滴下し、滴下 終了後さらに5%過硫酸アンモニウム水溶液527部を 1時間で滴下した。その後1時間引き続いて95℃に温 度を維持し、重合反応を完結させ、平均分子量6.00 0の共重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤 (6)を得た。

[0064]

セメント分散剤(7)を製造するための実施例7 実施例1で得られたセメント分散剤(1)に、50%N a OH水溶液185部を滴下してpH8まで中和して、 本発明のセメント分散剤(7)を得た。

【0065】セメント分散剤(8)~(21)を製造す るための実施例8~21

以下、実施例7と同様の操作を行なって製造した本発明 の共重合体(B)からなるセメント分散剤(8)~(2 1) の内容を表3および表4にまとめて示す。

[0066]

セメント分散剤(22)を製造するための実施例22 40 温度計、撹拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷 却器を備えたガラス製反応容器に実施例1で得られた2 0%セメント分散剤(1)水溶液5000部(分散剤純 分1000部)を仕込み、攪拌下に95℃まで加熱し た。次に、o-フタル酸ジグリシジルエステル35部を 添加し、その後3時間引き続いて95℃に温度を維持 し、架橋反応を完結させ、架橋共重合体水溶液からなる 本発明のセメント分散剤(22)を得た。

【0067】セメント分散剤(23)~(25)を製造 するための実施例23~25

明の架橋共重合体 (C) からなるセメント分散剤 (23) ~ (25) の内容を表5にまとめて示す。

21

[0068]

セメント分散剤(26)を製造するための実施例26 温度計、撹拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷 却器を備えたガラス製反応容器に1ーヘキセン420 部、無水マレイン酸490部、C12~14アルコールのオ キシエチレンオキシプロピレン付加物9.1部、アゾビ スイソプチロニトリル27部、トルエン2730部を仕 込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下 10 で80℃で7時間反応させた後、析出した白色の重合体

を濾別収集し乾燥した。得られた共重合体 6 4 4 部に 1 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 2 5 0 0 部を加え 9 0 ℃で加熱攪拌し、平均分子量 6 1 0 0 の共重合体からなる本発明のセメント分散剤 (2 6) を得た。

【0069】セメント分散剤(27)~(28)を製造するための実施例27~28

以下、実施例26と同様の操作を行なって製造した本発明の共重合体(B)からなるセメント分散剤(27)および(28)の内容を表6にまとめて示す。

[0070]

【表1】

	·	反	応組成:	[]内	数字は重量部		
実施例	セメント 分散剤	仕込溶媒		カルボ 単 <u>量</u> 体	その他の単語	体	その他の 単量体
1	(1)	水 [1695.0]	MAA	[250. 0]	MPEGNMA (n=10)	[750. 0]	
2	(2)	水 [1695.0]	AA	[200, 0]	PEGMA (n=25)	[800. 0]	
3	(3)	水 (1315.0]	MAA	[250. 0]	MPEGMMA (n=25)	[740. 0]	メタクリル 酸 メチル [10.0]
4	(4)	水 [1695.0]	MAA	[300. 0]	PEGMME (n=25)	[700. 0]	
5	(5)	水 [1800, 0]	TEGMM	[369. 6]	PEGMAE (n=25)	[630. 4]	
6	(6)	水 [349.6]	MA	[687. 0]	PEGMAE (n-25)	[1648. 0]	

MAA:メタクリル酸 AA:アクリル酸

TEGMM: テトラエチレングリコールモノマレイン酸エステル

MA:マレイン酸

MPEGMMA: メトキシポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル

PEGMA: ポリエチレングリコールモノアクリル酸エステル PEGMA: ポリエチレングリコールモノメタリルエーテル

PECMAE: ポリエチレングリコールモノアリルエーテル

[0071]

【表2】

反応組成: []	反応組成: [] 内数字は重量部	反応温度		
消治剤(Ⅱ)	重合開始刻		分子量	
プルロニック1-64 a) [7.0]	過硫酸アンモニウム [20 0]	9.5	35000	
ポリエチレングリコールポリプ	アゾピスー2ーメチルプロ			23
ロピレングリコールノニルフェ	にオアミジン塩酸塩	« «	38000	
ニルエーテル [5.0]	[20, 0])		
C12~147ルコールへ				
のオキシエチレンオキシプロピ	過硫酸アンモニウム [40 0]	מ	00000	
レン付加物 [1, 0])	00067	
サーフィノール440 り [7,0]	過硫酸アンモニウム「20 0]	0 5	30000	(1
ポリエチレングリコールポリプ		1		3)
ロピレングリコールノニルフェ	過硫酸アンモニウム [15 0]	o L	1000	
ニルエーテル [5, 0])		
C12~14アルコールへ				
のオキシエチレンオキシプロピ	過硫酸アンモニウム [85 8]	ъ С	6000	
レン付加物 [23.2]		\ \		

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン付加物(旭電化株式会社製) a

アセチレンアルコールポリオキシエチレン付加物(日信化学工業株式会社製) **P**

単量体混合物は40%水溶液で、重合開始剤は5%水溶液でそれぞれ添加を行なう。 က

実施例

3

 ω

S

9

4

		_								_		_					_	,	٦.
	その他の単量は											スルホエチルメタクリ	レートNa塩 [120.0]	アクリル酸メチル [24.0]					
重量部	**		[150.0]	[1200.0]	[1200, 0]	[1200.0]	[1200.0]	[1262. 0]	[1200.0]	[1151.0]	[1200.0]		[1080.0]	[1200.0]	[750.0]	[100, 0]	[700.0]	[1648.0]	
反応組成: [] 内数字は重量部	その他の単層体		NPECHNA (n-10)	MPEGMMA (n=25)	MPEGMNA (n=25)	MPEGNWA (n=50)	MPEGMMA (n=50)	MPEGMMA (n=50)	MPEGMMA (n=75)	MPEGMMA (n=50) [1151. 0]	PEGWMA (n= 5)		MPEGMMA (n=50) [1080.0]	MPECMMA (n-50) [1200.0]	MPEGMMA (n=10)	PECMAE (n=25)	PEGMAE (n=25)	PEGMAE (n = 5)	
反応組成:	不飽和カルボ	ン酸系単量体	[250.0]	[133, 0]	[139. 0]	[139.0]	[139. 0]	[177. 0]	[139, 0]	[388, 0]	[1339, 0]		(239. 0)	[315, 0]	[250. 0]	[300.0]	[300, 0]	[687. 0]	4
	不飽	と概	МАЛ	ЖАЛ	ДАЛ	γуя	MAA	MAA	NAA	SA	MAA		MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	V.M.	
	什认容雄	ŧ !	木 [1695.0]	木 [2838.0]	木 [2838.0]	木 [2931.0]	水 [3158.0]	水 [3077, 0]	木 [2972.0]	木 [3334.0]	木 [2195.0]	2 / (水 [2823. 0]	木 [2924.0]	水 [1695.0]	木 [1695.0]	水 [1695.0]	木 [349.6]	1
	サインメヤ	分散剤	(2)	(8)	(6)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	<u> </u>	(16)	(17)	(18)	(19)	(50)	(21)	
	実施例		7	80	6	1.0	11	12	13	14	15	,	16	17	18	19	2.0	2.1	

MAA:メタクリル酸 SA:アクリル酸ナトリウム WPEGNAA:メトキシポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル PEGNAA:ポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル PEGNAA:ポリエチレングリコールモノアリルエーテル

n	7
4	•

	- 中国中国						
一天施包				灰応温度	アルカリ	:	1
ľ			重合開始剤	<u>(</u>	性物質	Hd	分子量
- 0	="7 L-64 a (7	=	APS [20.0]	95	50%N a 0 B	∞ ∞	36000
0	7 .		APS [38, 0]	<u> </u>	50%Na0B	0 %	4000
7	フルロニック L-64 a) [1.4]		APS [38. 0]	9.6	50%NaOB	σ	39000
10	1		60 (01)				2007
	オキンプロピレン付加物 [14.0]		Ars [155, Uj	ر د	50%NaOH	— ∞i	37000
-	リオキシエチレンポリオキシプロピレン	†					
•	ノニルフェニルエーテル [7.0]		APS [22, 0]	92	50%Na0H	8 5	113000
12	1)-12440 b)	+	APS [26 1]	0.5	KORN 201	7	2000
1 2	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン	\dagger	2 5 2		JUNIA VIII	, '-	23.000
7	オレイン酸エステル 10 Ul		APS [31, 3]	9 2	50%Na0H	9.7	14000
,	キシエチレンポリオキシプロピレン	3					
14	ソルピタンモノラウリン酸エステル 191 III		APS [12, 5]	95	50%NaOH	0 %	16000
<u>.</u>		;					
	ゼンスルホン酸エステル [2] [1]	· ·	APS : [69, 5]	95	50%NaOH	© ∞	78000
16	ポリオキシエチレンステアリン酸エステル [7] 川	†	APS [38 0]	7 C	CONNACT	6	0000
17		\dagger	2 5	700	DOMINADE FORM OF	7 .	13061
18		†		9.5	TURNICO C	- C	32000
19	17-1240 b)	\dagger	- 1	7.0	50% (CaUE) 2		35000
20	-12440 N	T		υ (2UMNBUH	1,1	26000
	~1.4.アルコールへのオキジェチレン	\dagger	[0 '77' c.	35	TEA	7.	30000
7	しょり まねとがし ちょうムトノインフィー ギャンプロプラン 在言を		APS [85, 8]	95	50%Na0B	7.8	0009
	エナブンボーオキップロアフン作	がま	トロークセル				
(q	.\		となって対けなりてあった。				
(°)	単層体限合物は40%大淡彩で、 市へ出る地域によりがあることは、 サービン・ 東の田の地域による かんしん アンド・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	ことに	ロナー米作りなった。	近れる			
APS:	・一にいればいまったがではて、当り名が正言ってる過程を必要でした。	0/1/ABr	ג הבאובא	る。これを行ると	•		

LA: トリエタノールアミン

【表5】

[0074]

		反応組成:[][内数字は重量部	反応	
実施例	セメント 分散剤	共重合体(A)	架橋剤	温度 (℃)	架橋後分子量
22	(22)	セメント分散剤(1)	O-フタル酸ジグリシジルエステル	95	220000
	_	[Nw:35000]			ļ
23	(23)	セメント分散剤(1)	ポリエチレングリコール		
		[Nw:35000]	ジグリシジルエーテル (n=9)	95	300000
24	(24)	セメント分散剤(4)	1,6-ヘキサンジオール	95	200000
		[Nw:38000]	ジグリシジルエーテル		
25	(25)	セメント分散剤(6)	アジピン酸ジグリシジル	95	150000
		[Nw:6000]	エステル		

[0075]

【表6】

	,					
ļ	}		5組成:[]内	数字は重	量部	
実施例	セメント	仕込溶媒	不飽和カルボ		その他の単量体	その他の
L	分散剤		ン酸系単量体			単量体
26	(26)	トルエン [2730]	無水マレイン酸	[490]	1-ヘキセン [420]	
27	(27)	メチルエチル ケトン [2571]	無水マレイン酸	[686]	イソプチレン [364]	スチレン [52]
					メトキシボリエチレン	
28	(28)	トルエン [2745]	無水マレイン酸 [147]		グリコールアリル	
					エーテル [768]	
実施例		反応組成:[]	内数字は重量部			
	消泡剤	(Π)	重合開始剤		反応温度(℃)	分子量
	C12~147	アルコールへの				
26	オキシエチ	・レンオキシ	ABIBN	[27. 0]	80	5200
	プロピレン	/付加物 [9.1]				
27	ポリオキシ	ノエチレンラウリル	ABIBN	[10. 0]	80	6000
	アミン	[5, 5]				
	ポリオキシ	/エチレン				
28	ポリオキシ	ノプロピレン	ブチルパーオキ	サイド	90	9000
	付加物	[6, 4]		[10. 0]		

ABIBN: アゾビスイソプチロニトリル

[0076]

比較セメント分散剤(1)を製造するための比較例1 温度計、撹拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水1695部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で4095℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノアクリル酸エステル(エチレンオキシドの平均付加モル数10個)800部、メタクリル酸200部および水1500部からなる単量体水溶液と5%過硫酸アンモニウム水溶液672部とのそれぞれを4時間で滴下し、滴下終了後さらに5%過硫酸アンモニウム水溶液168部を1時間で滴下した。その後1時間引き続いて95℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、平均分子量35,000の共重合体水溶液からなる比較セメント分散剤(1)を得た。50

[0077]

比較セメント分散剤(2)を製造するための比較例2 温度計、撹拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷 却器を備えたガラス製反応容器に水1695部を仕込 40 み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 95℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリ コールモノアクリル酸エステル(エチレンオキシドの 均付加モル数10個)800部、メタクリル酸200 部、ポリオキシアルキレン系消泡剤であるプルロニック L-64(旭電化株式会社製のポリオキシエチレンーポ リオキシプロピレン付加物)0.005部および水15 00部からなる単量体水溶液と5%過硫酸アンモニウム 水溶液672部とのそれぞれを4時間で滴下し、滴下を 了後さらに5%過硫酸アンモニウム水溶液168部を1 時間で滴下した。その後1時間引き続いて95℃に温度 を維持し、重合反応を完結させ、平均分子量35,00 0の共重合体水溶液からなる比較セメント分散剤 (2) を得た。

[0078]

比較セメント分散剤(3)を製造するための比較例3 比較例1で得られたら比較セメント分散剤(1)100 部にポリアルキレン系消泡剤であるポリオキシエチレン ポリオキシプロピレンノニルフェニルエーテルを 0.1 部混合して比較セメント分散剤(3)を得た。

[0079]

比較セメント分散剤(4)を製造するための比較例4 温度計、撹拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷 却器を備えたガラス製反応容器に水349.6部とポリ エチレングリコールモノアリルエーテル(エチレンオキ シドの平均付加モル数5個) 1648部とを仕込み、攪 拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で95℃ まで加熱した。次に、マレイン酸687部、水1030 部および過硫酸アンモニウム57. 2部からなる単量体 /重合開始剤混合水溶液を2時間で滴下し、滴下終了後 さらに5%過硫酸アンモニウム水溶液527部を1時間 20 △:相溶せず、分離不安定 で滴下した。その後1時間引き続いて95℃に温度を維 持し、重合反応を完結させ、平均分子量6,000の共 重合体水溶液からなる比較セメント分散剤 (4) を得

た。

[0080]

比較セメント分散剤(5)を製造するための比較例5 比較例4で得られたら比較セメント分散剤(4)100 部にポリアルキレン系消泡剤であるC12~14アルコール へのオキシエチレンオキシプロピレン付加物を0.1部 混合して比較セメント分散剤(5)を得た。

32

【0081】 [貯蔵安定性の試験] 表1~6に示した2 8種類の本発明のセメント分散剤中の消泡剤の粒子径の 10 測定および50℃で静置し、相溶性の程度を目視で観察 することにより貯蔵安定性を調べた。なお、比較のため に、比較例3で得られた比較セメント分散剤(3)およ び比較例5で得られた比較セメント分散剤(5)につい ても合わせて試験した。なお、消泡剤の粒子径は、レー ザー回析型粒度分析計(マイクロトラックFRA)を使 用して行なった。これらの結果を表7および表8に示 す。なお、表7および表8において、相溶性評価は、つ ぎのとおりである。

【0082】〇:均一に相溶もしくは安定に分散

×:二層分離

[0083]

【表7】

33					
	用いた	是	圣過日数	r == = -	l
実施例	セメント		50℃、	50℃、	粒子径
	分散剤	直後	1日後	1月後	(µm)
1	セメント分散剤 (1)	0	0	0	1. 3
2	セメント分散剤 (2)	0	0	0	1. 7
3	セメント分散剤(3)	0	0	0	1. 3
4	セメント分散剤(4)	0	0	0	1. 4
5	セメント分散剤(5)	0	0	0	7. 1
6	セメント分散剤(6)	0	0	0	5. 7
7	セメント分散剤(7)	. 0	0	0	1. 8
8	セメント分散剤(8)	0	0	0	1. 2
9	セメント分散剤(9)	0	0	0	1. 2
10	セメント分散剤(10)	0	0	0	1. 5
11	セメント分散剤(11)	0	0_	0	1. 3
12	セメント分散剤(12)	0	0	0	1. 5
13	セメント分散剤(1 3)	0	0	0	1. 2
14	セメント分散剤(14)	0	0	0	1. 4
15	セメント分散剤(15)	0	0	0	1. 4
16	セメント分散剤(16)	0	0	0	1. 5
17	セメント分散剤 (17)	0	0	0	1. 2
18	セメント分散剤 (18)	0	0	0	1. 3
19	セメント分散剤(19)	0	0	0	1. 4
20	セメント分散剤 (20)	0	0	0	1. 4
21	セメント分散剤(21)	0	0	0	5. 7
22	セメント分散剤(22)	0	0	0	1. 3
23	セメント分散剤(23)	0	0	0	1. 3
24	セメント分散剤(24)	0	0	0	1. 4
25	セメント分散剤(25)	0	0	0	5. 7
26	セメント分散剤(26)	0	0	0	_
27	セメント分散剤(27)	0	0	0	-
28	セメント分散剤 (28)	0	O _	0	_

粒子径測定-:粒子径が0. 1μm以下もしくは溶融状態で測定不可能

[0084]

【表8】

	用いた			経過日数		
比較例	セメント			50°.	50°C.	粒子径
	分散剤		直後	1日後	1月後	(µm)
3	比較セメント分散剤(3)	Δ	×	×	2. 2
5	比較セメント分散剤(5)	Δ	×	×	5. 2

ポルトランドセメント (3銘柄等量混合:比重3.1 6) 、細骨材として大井川水系産陸砂と木更津産山砂と の混合砂(比重:2. 62、FM2. 71)、粗骨材と して東京都青梅産硬質砂岩砕石(比重2.64、MS2 0 mm) を用いた。

【0086】一方、セメント分散剤としては、表1~6 に示した28種類の本発明のセメント分散剤、および比 較のために比較セメント分散剤(1)~(5)ならびに ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物(NSF)、メ ラミンスルホン酸ホルマリン縮合物(MSF)を用い

【0085】 [コンクリート試験] セメントとして普通 40 た。ここで、比較セメント分散剤(1)、(2)および (4) は、それ自身に空気連行性があるために空気連行 剤を用いての連行空気量の調整を行なわず、それ以外の 本発明のセメント分散剤(1)~(17)、比較セメン ト分散剤(3)および(5)およびNSF、MSFにつ いては、市販の空気連行剤(株式会社エヌエムビー製の ポゾリスNo. 303A)を表9および表10に示した 添加量で用いて連行空気量の調整を適宜行なった。

> 【0087】セメント分散剤を配合しないプレーンコン クリートの配合条件は、単位セメント量320kg/m 50 ³ 、単位水量203kg/m³ (水/セメント比63.

4%) および細骨材率49%であり、セメント分散剤を配合したコンクリートの配合条件は、単位セメント量320kg/m³、単位水量166kg/m³(水/セメント比51.9%) および細骨材率47%である。

【0088】上記条件下に、コンクリートを製造し、スランプ値および空気量の経時変化を測定しスランプロスおよび空気連行性を評価した。また、コンクリートの凝結時間および材令28日圧縮強度についても測定した。

【0089】なお、コンクリートの混練には強制練りミキサーを用い、スランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間の測定方法や圧縮強度供試体の採取方法は、すべて日本工業規格(JIS A 1101、1108、1128、1132、6204)に準拠して行なった。【0090】結果を表9~14に示す。 【0091】

【表9】

実施例	用いた	セメント分散	空気連行剤
~,5,,	セメント分散剤	剤添加量 1)	添加量 b)
1	セメント分散剤(1)	0. 15	0. 012
2	セメント分散剤(2)	0.15	0.010
3	セメント分散剤(3)	0.15	0.005
4	セメント分散剤 (4)	0.15	0.012
5	セメント分散剤 (5)	0.17	0. 011
6	セメント分散剤 (6)	0. 17	0. 015
7_	セメント分散剤 (7)	0.15	0.012
8	セメント分散剤(8)	0.15	0.010
9	セメント分散剤 (9)	0.15	0.003
10	セメント分散剤 (10)	0.15	0.015
11	セメント分散剤 (11)	0.15	0.008
12	セメント分散剤 (12)	0.15	0.010
13	セメント分散剤 (13)	0.15	0.018
14	セメント分散剤 (14)	0.15	0.020
15	セメント分散剤(15)	0.15	0. 010
16	セメント分散剤 (16)	0. 15	0.008
17	セメント分散剤(17)	0. 15	0.016
18	セメント分散剤 (18)	0.15	0.012
19	セメント分散剤(19)	0. 15	0.010
20	セメント分散剤(20)	0. 15	0.010
21	セメント分散剤(21)	0.17	0.015
22	セメント分散剤(22)	0.18	0.012
23	セメント分散剤 (23)	0.18	0.012
24	セメント分散剤(24)	0.18	0.010
25	セメント分散剤(25)	0.18	0.015
26	セメント分散剤(26)	0.17	0.016
27	セメント分散剤(27)	0. 15	0.015
28	セメント分散剤 (28)	0. 12	0.012

注 a) セメントに対する固形分の重量%

b) セメントに対する重量%

[0092]

40 【表10】

37

		セメント分散	空気連行剤
比較例	用いたセメント分散剤	剤添加量 a)	添加量 b)
Α	プレーンコンクリート	_	_
В	NSF	0.50	0.008
С	MSF	0.60	0.002
1	比較セメント分散剤(1)	0. 15	_
2	比較セメント分散剤(2)	0. 15	_
3	比較セメント分散剤(3)	0. 15	0.011
4	比較セメント分散剤 (4)	0.15	_
5	比較セメント分散剤(5)	0. 15	0.013

注 a) セメントに対する固形分の重量%

b) セメントに対する重量%

[0093]

【表11】

3]			• •				
	例	スランプ値 (cm) /空気量 (v o 1 %)					
	נע	攪拌直後	30分後	60分後	9 0分後		
	1	19. 0/4. 1	19. 0/3. 9	17. 5/3. 7	17. 5/4. 0		
1	2	18. 5/3. 9	17. 0/3. 7	16. 5/3. 3	17. 0/3. 5		
	3	17. 5/4. 0	18. 5/3. 7	18. 0/3. 8	17. 0/3. 8		
実	4	19. 0/4. 0	17. 0/3. 8	16. 5/3. 8	17. 0/3. 5		
	5	17. 5/4. 2	18. 0/4. 3	17. 5/4. 0	17. 0/3. 8		
	6	18. 5/4. 2	17. 5/4. 1	17. 5/3. 9	18. 0/3. 7		
	7	18. 5/3. 7	18. 0/3. 6	17. 0/3. 5	17. 5/3. 7		
	8	18. 0/4. 0	18. 0/4. 0	18. 5/3. 8	17.5/4.1		
施	9	18. 5/3. 9	18. 0/4. 1	18. 0/3. 8	17. 0/3. 8		
	10	19.0/4.5	18. 0/4. 0	17. 0/4. 3	18. 5/4. 2		
ļ	11	18. 5/3. 8	17. 0/4. 0	18. 0/3. 8	19. 5/3. 7		
	12	19. 0/4. 0	17. 0/4. 0	18. 5/4. 2	17. 0/3. 7		
	13	18. 0/4. 5	17. 0/4. 0	17. 5/4. 1	17. 5/4. 4		
例	14	19. 0/4. 0	19. 0/4. 0	17. 5/3. 8	17. 5/3. 7		
	15	18. 0/4. 0	17. 0/4. 3	18. 5/3. 8	17. 0/3. 7		
	16	18. 5/4. 1	19. 0/4. 0	17. 5/3. 8	17. 5/3. 7		
	17	18. 0/4. 0	18. 0/4. 0	17. 5/3. 7	17. 5/3. 8		
	18	18. 5/3. 9	15. 5/3. 6	17. 5/3. 9	17. 5/3. 7		

[0094]

【表12】

	フニンプは () / 空間 (1 0 /)						
	例	スランプ値 (cm) /空気量 (v o 1%)					
		推 拌直後	30分後	60分後	90分後		
1	19	18. 5/3. 9	18. 0/4. 0	18. 0/4. 0	17. 5/3. 8		
実	20	18. 0/4. 1	17. 0/3. 8	17. 0/3. 9	17. 5/3. 6		
	21	19. 0/3. 8	17. 0/3. 4	17. 0/3. 7	17. 0/3. 5		
1	22	17. 0/3. 4	20. 5/3. 7	19. 5/3. 6	19. 0/3. 5		
施	23	17. 0/3. 6	20. 0/3. 5	19. 5/3. 6	18. 0/3. 6		
'	24	17. 0/3. 9	20. 0/3. 9	19. 0/4. 0	18. 5/3. 7		
	25	17. 0/4. 0	21. 0/4. 1	19.0/3.7	17. 5/3. 9		
例	26	19. 5/4. 1	19. 0/3. 7	18. 0/3. 0	17. 5/3. 3		
	27	18. 0/4. 3	18. 0/4. 1	17. 0/4. 2	17. 0/3. 9		
Ĺ	28	18. 5/3. 7	18. 0/3. 8	18. 5/3. 5	17. 5/3. 5		
	Α	19. 0/2. 0	17. 5/2. 0	15. 5/1. 8	12. 5/1. 7		
比	В	18. 0/4. 4	10. 5/4. 1	6. 5/3. 8	4. 0/3. 3		
	С	18, 5/4, 2	9. 5/4. 0	6. 5/3. 9	4. 0/3. 1		
較	1	19. 0/4. 4	19. 0/4. 2	18. 0/4. 4	17. 0/4. 6		
	2	18. 5/4. 2	18. 0/4. 3	15. 5/4. 3	17. 5/4. 6		
61	3	18. 0/3. 9	18. 5/3. 9	17. 0/4. 3	16. 5/4. 6		
	4	18. 5/4. 6	17. 5/4. 5	17. 5/4. 5	17. 0/4. 7		
	5	19. 0/3. 7	17. 0/4. 0	18. 6/4. 5	18. 5/5. 1		

[0095]

【表13】

	例	凝結時間 (時-分)		28日圧縮強度
		基礎	終軸	(kgf/cm²)
	1	6-20	8-30	480
	_ 2	6-20	8-10	472
1	3	6-30	8-30	467
実	4	6-20	8-40	461
	5	6-30	8-20	458
1	6	6-10	8-40	462
1	7	6-10	8-40	477
1	8	6-20	8-30	470
施	9	6-00	8-40	488
-	10	6-30	8-40	494
	11	5-50	8-10	453
	12	6-00	8-50	475
	13	6-20	9-00	455
例	14	6-30	8-50	459
	15	6-40	9-10	486
	16	6-00	8-30	477
	17	6-10	8-20	463
	18	6-20	9-00	473

[0096]

•
1

	例	凝結時間(時-分)		28日圧縮強度
		基礎	終軸	(kgf/cm ²)
	19	6-30	8-10	474
実	20	6-20	8-20	459
	21	6-20	8-10	462
	22	6-50	9-10	468
施	23	6-40	9-00	473
	24	6-50	8-50	461
	25	6-50	9-20	456
例	26	6-30	8-30	479
	27	6-10	8-20	459
	28	6-20	8-40	462
	A	5-40	7-50	329
比	В	5-30	7-30	407
	С	5-30	7-40	410
較	1	6-20	8-20	422
	2	6-20	8-40	431
例	3	6-30	8-30	419
	4	6-00	8-30	417
	5	6-10	8-20	425

【0097】表9~10から、本発明のセメント分散剤 の貯蔵安定性は、従来よりセメント分散剤として用いら れていた共重合体に単に消泡剤を混合した場合に比べて はるかに向上していることがわかる。

【0098】表9~14から、消泡剤を使用せずに重合 して得た比較セメント分散剤(1)、(4)および消泡 剤の使用量が0.005%である比較セメント分散剤

制約がありかつ材令28日圧縮強度も低下するのに対し て、本発明のセメント分散剤は空気連行性が低下してい るので空気連行剤によって任意の空気量に調整すること ができる。また、その他の諸物性は比較のコンクリート と同等かそれ以上であり、特に材令28日圧縮強度が大 幅に向上していることがわかる。

【0099】また、重合後に消泡剤を混合した比較セメ

ント分散剤(3)および(5)は経時的に連行空気量が 増加するのに対して、本発明のセメント分散剤の空気連 行性は経時的に安定しており、プレーンコンクリート、 NSF、MSFに比べてスランプロス防止性能にも優れ ていることがわかる。

[0100]

【発明の効果】本発明のセメント分散剤は、従来のポリ (2) では、空気量が4.5~5%になり使用添加量に 30 カルボン酸系高性能AE減水剤の有していた過剰な空気 連行性に起因する問題点を解消するものであり、貯蔵安 定性に優れ安定して適切な空気量を連行できる。したが って、本発明のセメント分散剤によれば、高減水率で流 動性の良いコンクリートなどのセメント配合物を調製で き、これを硬化することにより圧縮強度の大きいコンク リート硬化物が得られる。

フロントページの続き

(72) 発明者 田原 秀行

神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式 会社日本触媒高分子研究所内

(72) 発明者 枚田 健

神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式 会社日本触媒高分子研究所内